N° D'ORDRE :
198

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**GEORGES SAUVAGE**
Ingénieur-Chimiste I. C. P.

---

**1re THÈSE.** — DIANTHRYLE-α ET HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES DÉRIVÉS.

**2e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le 19 Juin 1947 devant la Commission d'examen.**

MM. GAULT ..... *Président.*
PRÉVOST ..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER ..... }

---

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

# FACULTÉ DES SCIENCES

*Nom du candidat :* **SAUVAGE.**

*Prénom :* **Georges.**

*Date de la soutenance :* 19 juin 1947.

*Numéro d'ordre :* 198.

**SAUVAGE (Georges).** — Dianthryle-α et hydrocarbures polycycliques dérivés. — *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 34 p., 3 fig.

*Th. Ing.-Doct., 1947. N° 198.*

**SAUVAGE (Georges).** — Dianthryle-α et hydrocarbures polycycliques dérivés. — *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 34 p., 3 fig.

*Th. Ing.-Doct., 1947. N° 198.*

**SAUVAGE (Georges).** — Dianthryle-α et hydrocarbures polycycliques dérivés. — *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 34 p., 3 fig.

*Th. Ing.-Doct., 1947. N° 198.*

**SAUVAGE (Georges).** — Dianthryle-α et hydrocarbures polycycliques dérivés. — *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 34 p., 3 fig.

*Th. Ing.-Doct., 1947. N° 198.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0018

N° d'ordre :
198

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**Georges SAUVAGE**
Ingénieur-Chimiste I. C. P.

---

**1re THÈSE.** — Dianthryle-α et hydrocarbures polycycliques dérivés.

**2e THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

**Soutenues le 19 Juin 1947 devant la Commission d'examen.**

MM. GAULT ..... *Président.*
PRÉVOST ..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER ..... }

---

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*Doyen*..... M. J. CABANNES.

## PROFESSEURS

| | | |
|---|---|---|
| P. MONTEL..... | † | Théorie des fonctions. |
| L. BLARINGHEM .. | † | Botanique. |
| G. JULIA..... | † | Analyse supérieure et Algèbre supérieure. |
| C. MAUGUIN ..... | † | Minéralogie. |
| A MICHEL-LÉVY . | † | Petrographie. |
| A. DENJOY..... | † | Géométrie supérieure. |
| L. LUTAUD..... | † | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| E. DARMOIS..... | † | Enseignement de Physique. |
| A. DEBIERNE..... | † | Electronique et Radioactivité. |
| M. JAVILLIER ..... | † | Chimie biologique. |
| Robert LÉVY ..... | † | Physiologie comparée. |
| Henri VILLAT..... | † | Mécanique des fluides et applications. |
| Ch. JACOB..... | † | Géologie. |
| P. PASCAL..... | † | Chimie générale. |
| M. FRÉCHET..... | † | Calcul des probabilités et Physique mathématique. |
| E. ESCLANGON.... | † | Astronomie. |
| Mme RAMART-LUCAS. | † | Chimie organique. |
| H. BÉGHIN ..... | † | Mécanique physique et expérimentale. |
| FOCH ..... | † | Mécanique expérimentale des fluides. |
| PAUTHENIER..... | † | Electrotechnique générale. |
| DE BROGLIE..... | † | Théories physiques. |
| CHRÉTIEN..... . | | Optique appliquée. |
| JOB..... | | Chimie générale. |
| PRENANT ..... .. | † | Anatomie et Histologie comparées. |
| VILLEY ..... | † | Mécanique appliquée. |
| COMBES..... .. | † | Physiologie végétale. |
| GARNIER..... | † | Application de l'analyse à la géométrie. |
| PÉRES ..... | † | Mécanique rationnelle. |
| HACKSPILL..... | † | Chimie minérale. |
| LAUGIER..... | † | Physiologie générale. |
| TOUSSAINT..... | | Technique Aéronautique |
| M. CURIE..... | | Physique (P. C. B.) |
| G. RIBAUD..... | † | Hautes températures. |
| CHAZY..... | † | Mécanique analytique. |
| H. GAULT... .... | † | Chimie appliquée. |
| CROZE ..... | † | Physique théorique et Physique céleste. |
| DUPONT..... | † | Théories chimiques. |
| LANQUINE..... | † | Géologie structurale et géologie appliquée. |
| VALIRON ..... | † | Calcul différentiel et Calcul intégral. |
| BARRABÉ ..... | | Géologie structurale et géologie appliquée. |
| F. PERRIN..... | | Théories physiques. |
| VAVON..... | † | Analyse et mesures chimiques. |
| G. DARMOIS..... | † | Mathématiques générales. |
| CHATTON..... | † | Biologie maritime. |
| AUBEL..... | | Chimie biologique. |
| Jacques BOURCART. | | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| Mme JOLIOT-CURIE. | | Physique générale et Radioactivité. |
| PLANTEFOL..... | † | Botanique. |
| CABANNES..... | † | Recherches physiques. |
| GRASSE..... | † | Zoologie. Evolution de êtres organisés. |
| PRÉVOST..... | | Chimie organique. |
| BOULIGAND ..... | | Mathématiques. |
| CHAUDRON..... | † | Chimie. |
| WYART..... | | Minéralogie. |
| TEISSIER..... | † | Zoologie. |
| MANGENOT..... | | Biologie végétale (P. C. B). |
| P. AUGER..... | | Physique. |
| MONNIER ..... | | Physiologie générale. |
| PIVETEAU..... | | Géologie. |
| ROCARD..... | | Physique. |
| H. CARTAN..... | | Calcul différentiel. |
| SCHAEFFER..... | † | Physiologie des fonctions. |
| LAFFITTE..... | | Chimie (P. C. B.). |
| LERAY..... | | Mécanique théorique des fluides. |
| FAVART..... | | Calcul des Probabilités et Physique Mathématique. |
| COULOMB..... | † | Physique du Globe. |
| Mlle COUSIN ..... | | Biologie animale (P. C. B.). |
| A. CHRÉTIEN..... | | Analyse et mesures chimiques. |
| P. DRACH ..... | | Zoologie. Evolution des êtres organisés. |
| CHATELET..... | † | Arithmétique et théorie des nombres. |
| EPHRUSSI..... | † | Génétique. |
| WURMSER ..... | † | Biologie physico-chimique. |
| KASTLER..... | | Physique. |

*Secrétaire*..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAITRE

Monsieur Ch. DUFRAISSE
Professeur au Collège de France.

*En témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude.*

A MES PARENTS

# DIANTHRYLE - α -

ET

# HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES DÉRIVÉS

Par Georges SAUVAGE

## INTRODUCTION

Un premier essai de préparation de bisphotooxydes avait déjà été tenté par Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz (1) avec le dianthranyle et son dérivé diphénylé. Ces auteurs avaient constaté que ces deux carbures ne se photooxydaient pas. L'explication qu'ils en avaient donnée, consistait à admettre une interférence de la mésomérie des deux noyaux anthracéniques reliés par leurs sommets 9.9'. Une des formules limites prépondérantes était alors celle où les deux sommets extrêmes portent toute l'activité photochimique de la structure, rendant impossible, par leur éloignement spatial, la fixation de la molécule d'oxygène. Si cette hypothèse était juste, il fallait prévoir qu'en unissant les deux restes anthracéniques par un autre sommet que le méso, on devait avoir une bisphotooxydation possible. Cette vérification constitue l'objectif initial de notre travail.

Nous avons cherché tout d'abord à obtenir le dianthryle-1.1' et son dérivé tétraphénylé à partir du dianthraquinonyle correspondant. Le dianthryle-1.1' lui-même n'a jamais été isolé, mais nous avons préparé le tétraphényldianthryle-1.1'. Ce carbure est très photosensible et donne facilement un bisphotooxyde par insolation de ses solutions. La liaison en 1.1' laisse une grande indépendance aux deux systèmes résonnants anthracéniques, permettant ainsi une double fixation d'une molécule d'oxygène. L'existence de ce bisphotooxyde, prévue *a priori*, vient donc confirmer l'hypothèse de Ch. Dufraisse et L. Velluz.

Dans la poursuite de ce travail, l'idée nous est venue de mettre en concurrence l'action favorisante de la liaison en 1.1' et l'action empêchante de la liaison en 9.9'; cela nous a conduit à préparer le mésobenzodianthrène (hélianthrène) et son dérivé diphénylé. Seul ce

dernier a pu être obtenu et étudié. Il était à craindre que, dans cette molécule, on retrouve le phénomène observé déjà pour le dianthranyle. Au contraire, nous avons eu l'extrême surprise de constater une grande photosensibilité de cette structure. La photooxydation du diphénylmésobenzodianthrène est la plus rapide que l'on connaisse. Ses solutions, au 1/10.000, dans le sulfure de carbone possèdent une teinte violette remarquable et sont décolorées en une fraction de seconde par exposition à la lumière solaire directe. Le photooxyde isolé est jaune, et contient une seule molécule d'oxygène : c'est le premier photooxyde coloré décrit. La formation de ce corps n'est pas en contradiction avec l'hypothèse énoncée plus haut. L'oxygène ne se fixe pas dans un des deux noyaux anthracéniques, mais paraît plutôt être un pont dans le cycle médian entre les positions 1.9 formant ainsi un photooxyde d'un type différent de celui du photooxyde d'anthracène. En effet, la formule montre qu'il y a découplement obligatoire de deux électrons. La stabilité de la molécule devrait en souffrir, ce qui ne paraît pas ; on se l'explique par un effet de mésomérie et, sans doute aussi, par la proximité des deux systèmes résonnants permettant une diminution de la réactivité des électrons par compensation partielle de leurs spins.

La grande photosensibilité du squelette du mésobenzodianthrène (hélianthrène) est étonnante dans une molécule maintenue rigide par deux liaisons entre les noyaux anthracéniques. Nous avons voulu voir ce que devenait cette photosensibilité si l'on augmentait encore la rigidité de la structure par une liaison supplémentaire en 8 8'. C'est pourquoi nous avons préparé le mésonaphtodianthrène et son dérivé diphénylé. Ces deux carbures obtenus à partir de la mésonaphtodianthrone n'ont pas donné de photooxyde. L'influence de la lumière produit une photosensibilisation du solvant et une résinification du carbure que l'on peut attribuer à une ébauche de photooxydation.

Au passage on doit noter que la question de la photosensibilité du squelette mésonaphtodianthrénique se trouve en relation avec un problème de biologie, celui de l'hypéricisme. On désigne de ce nom une maladie du bétail qui consiste en une photosensibilisation de l'animal par une substance, l'hypéricine, que l'on trouve dans l'*hypericum perforatum* ou herbe de la Saint-Jean. Cette substance a un squelette mésonaphtodianthrénique également et l'on est tenté d'essayer de relier son mode d'action, encore inconnu maintenant, à une photosensibilité de sa molécule.

Si l'on considère l'ensemble des structures étudiées, on ne peut s'empêcher de faire un rapprochement entre leur symétrie et leurs propriétés photochimiques. Dans les molécules symétriques du dianthranyle et du mésonaphtodianthrène, la réactivité se concentre sur les mésosommets extrêmes : ce qui ne permet pas l'accrochage de la

molécule d'oxygène. Au contraire, dans les structures dissymétriques, on observe une photooxydation. Pour le tétraphényldianthryle-1.1', les deux systèmes sont suffisamment indépendants pour donner un bisphotooxyde. Pour le diphénylmésobenzodianthrène, il y a un bouleversement dans la répartition des électrons $\pi$ ne permettant que la capture d'une seule molécule d'oxygène.

Ce travail peut se diviser en trois parties.

*Première partie.* — Préparation du tétraphényldianthryle-1.1' et obtention d'un bisphotooxyde.

*Deuxième partie.* — Le diphénylhélianthrène et son monophotooxyde coloré. Discussion de sa formule.

*Troisième partie.* — Le mésonaphtodianthrène et le diphénylmésonaphtodianthrène.

Je désire profiter de l'occasion qui m'est offerte de remercier M. le Professeur Charles Dufraisse, pour l'attention constante et soutenue avec laquelle il a suivi ce travail. Ses conseils avisés m'ont aidé souvent à en élucider les points obscurs. Je me dois aussi de le remercier vivement pour la formation générale de Chimiste qu'il s'est attaché à me donner pendant les quatre années que j'ai passées dans son laboratoire.

Ma gratitude va également à M. le Professeur Delépine, Membre de l'Institut, pour les marques d'estime qu'il m'a données en acceptant de présenter quelques-uns de mes résultats à l'Académie des Sciences.

Je suis fort reconnaissant envers M. A. Etienne, sous-directeur du Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, de l'intérêt qu'il m'a témoigné au cours de ce travail. Je n'oublie pas mes camarades du laboratoire, spécialement Mlle M.-T. Mellier, qui par leur attitude amicale, ou leur aide effective, ont largement contribué à faciliter mon travail. Je remercie enfin Mlle Chevrier dont l'habileté dans l'exécution des analyses m'a permis de surmonter d'embarrassantes difficultés.

# PREMIÈRE PARTIE

Des essais antérieurs avaient déjà été tentés en vue d'obtenir des bisphotooxydes par Ch. Dufraisse et L. Velluz (1), avec le dianthranyle (I), et le diphényldianthranyle (II). Ces auteurs avaient eu la surprise d'observer que les solutions sulfocarbonées de ces corps résistaient à la photooxydation. Une explication en avait été alors donnée (2), revenant à invoquer un effet de résonance entre les deux noyaux anthracéniques. On peut admettre, en effet, que les deux restes forment un système résonnant unique : l'activité de la molécule est alors reportée, suivant une règle générale, aux extrémités du système, sur les atomes 10 et 10′ (III), trop éloignés dans l'espace pour permettre la fixation d'un pont peroxydique entre eux.

I R = H
II R = $C_6H_5$

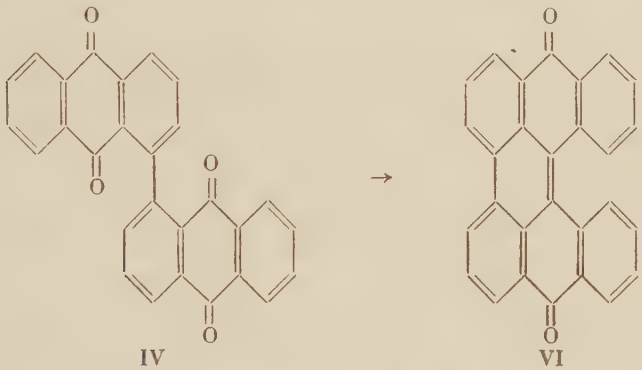
III

Une remarque de Jones (3), parue en 1941, semblerait tendre à remettre en cause cette théorie. Les mésodianthranyles ont des spectres très voisins de ceux des anthracènes simples correspondants (1 et 3) ; selon Jones il faudrait en conclure que, dans les dianthranyles, les mésoméries des deux noyaux anthracéniques resteraient indépendantes, contrairement à ce que postule l'hypothèse de Dufraisse et Velluz. Cette indépendance aurait pour cause l'impossibilité pour les deux noyaux de prendre la disposition coplanaire, à laquelle s'oppose le chevauchement des hydrogènes-α en vis-à-vis. Sans méconnaître l'intérêt de l'objection, on ne peut pas la considérer comme décisive

tant que l'on ne connaîtra pas mieux, d'une part, l'influence de la distorsion des molécules sur leur mésomérie et, d'autre part, l'influence de la composition des résonances sur le spectre d'absorption. Par contre, les expériences présentées ici apportent un incontestable appui à la théorie de Dufraisse et Velluz.

Pour étayer celle-ci, il fallait vérifier que, si l'on unissait les deux restes anthracéniques par un autre sommet que le méso, on ne devait plus observer une telle interaction des deux systèmes résonnants, et par conséquent, avoir la possibilité d'une bisphotooxydation. Nous avons reconnu cette possibilité lorsque les deux restes sont liés par les carbones 1.1'.

Le dianthraquinonyle-1.1' (IV), nous a servi de matière première. Il était naturel de songer tout d'abord à le réduire en dianthryle-1.1' (V), mais la préparation de ce corps n'a jamais pu être réalisée jusqu'à présent. En effet, la réduction du dianthraquinonyle-1.1' (IV) conduit toujours par une cyclisation supplémentaire à la mésobenzodianthrone (VI), et non au carbure désiré (4).



IV VI

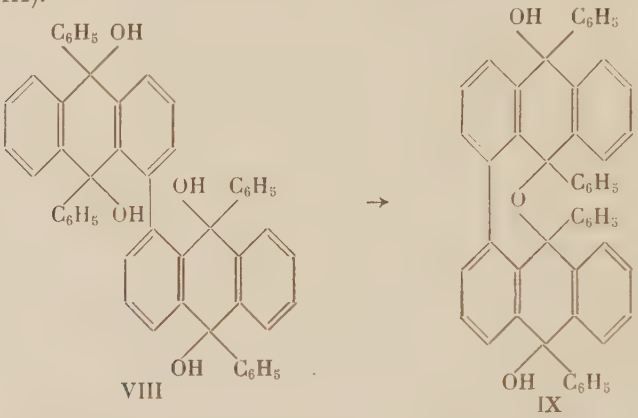
Des essais de synthèse directe ont été également tentés par Scholl (5) à partir du chloro-1 anthracène. Mais dans ce cas, la réaction de Gattermann n'a pas lieu ; le chlore n'ayant pas une mobilité suffisante.

Par contre, nous avons préparé le tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' (VII), par phénylation du dianthraquinonyle-1.1' et réduction du tétraquinol obtenu.

Il n'y a pas d'indices permettant de dire que le tétraquinol obtenu soit un mélange d'isomères stéréochimiques : la théorie prévoit cependant 6 isomères, suivant les positions respectives des oxhydryles et des phényles par rapport au plan de la molécule.

Nous avons essayé de faire la réduction de ce tétraquinol par la méthode habituellement utilisée, c'est-à-dire par l'iodure de potas-

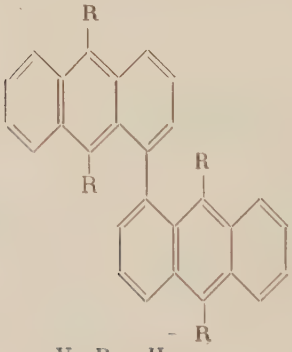
sium en milieu acétique. Mais, dans ce solvant, le bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) donne très rapidement à l'ébullition un éther-oxyde interne, ayant probablement la formule (IX).



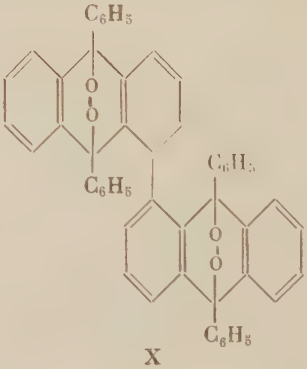

La formation très rapide de cet éther-oxyde interne gêne considérablement la préparation du carbure (VII) par réduction du diquinol. Pour y parvenir, on est obligé d'opérer à 200° en tube scellé.

Les solutions de ce carbure (VII) ont une fluorescence verte intense, qu'elles perdent en 3 minutes d'insolation. Le carbure a donc une photooxydabilité plus grande que celle du diphénylanthracène lui-même. Le photooxyde résultant est incolore, il se dissocie à 190° en dégageant 2 molécules d'oxygène. C'est donc bien un bisphotooxyde (X), le premier corps de ce type qui ait été décrit.

Une seule forme cristalline a été observée alors que deux isomères stéréochimiques auraient pu prendre naissance suivant les positions respectives des deux ponts peroxydiques dans les 2 noyaux anthracéniques.




V R = H
VII R = $C_6H_5$




X

Une attention toute particulière a été apportée à cette photooxydation et à cette décomposition pour essayer de mettre en évidence l'existence d'un monophotooxyde intermédiaire. Nous avons fait des insolations graduées, mais tous ces essais n'ont montré que l'existence simultanée de carbure et de bisphotooxyde. De même, lors de la décomposition, nous n'avons pas pu mettre en évidence une singularité dans le dégagement de l'oxygène permettant de conclure en faveur de l'existence de deux stades. Les activations photochimique ou thermique du tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' et de son photooxyde se font donc simultanément sur les 4 mésosommets.

## Partie expérimentale.

*Dianthraquinonyle-1.1' (IV)* ($C_{28}H_{14}O_4$). — Nous avons repris la technique de préparation de Ullmann et Minajew (7); rendement 77 o/o.

Le dianthraquinonyle-1.1' cristallise en prismes jaune clair et fond instantanément à 435°-435°5.

*Bis(diphényl-9.10dihydroxy-9.10dihydro-9.10anthryle-1) (VIII)* ($C_{52}H_{38}O_4$). — A une solution refroidie à — 10° de phényllithium, préparée avec 0,25 g. de lithium, 3 cm³ de bromobenzène et 25 cm³ d'éther anhydre, on ajoute peu à peu 1 g. de dianthraquinonyle-1.1'; on laisse réchauffer à la température ordinaire, que l'on maintient pendant un quart d'heure. On décompose et l'on évapore la solution. Le résidu est entraîné rapidement à la vapeur, lavé avec un peu d'éther, puis recristallisé dans 16 cm³ de xylène environ; rendement 30 o/o.

Le produit blanc, fond à 225°, en perdant une molécule de xylène. Le point de fusion instantané du produit sans solvant est de 309°-310°.

Calc. o/o pour $C_{52}H_{38}O_4$, $C_6H_4(CH_3)_2$ : C, 86,49 ; H, 5,81. Tr. : C, 86,04 ; H, 5,96.

*Anhydro bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) (IX)* ($C_{52}H_{36}O_3$). — 0,1 g. de bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) (VIII) sont mis en suspension dans 10 cm³ d'acide acétique glacial; on chauffe à l'ébullition pendant 1 heure. Le produit blanc obtenu est recristallisé dans la pyridine. Le nitrobenzène et la tétraline n'en dissolvent que de petites quantités.

L'éther-oxyde du bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) cristallise en prismes incolores et fond instantanément à 514°-515° [voir, pour la technique de détermination des points de fusion exceptionnellement élevés : Ch. Dufraisse et J. Mathieu (6). On trouvera plus loin un autre point de fusion encore plus élevé]. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 88,15 ; H, 5,12. Tr. : C, 87,78 ; H, 5,16.

*Tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' (VII)* ($C_{82}H_{34}$). — Toute cette préparation doit être faite à l'abri de la lumière du jour. On chauffe à 200°, en tube scellé, pendant 2 heures 1/2, 1 g. de bis-(diphényl-9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthryle-1) avec 2 g. d'iodure de potassium, 2 g. d'hypophosphite de sodium et 25 cm³ d'acide acétique. Le produit obtenu, lavé à l'eau chaude et recristallisé dans 12 cm³ de tétraline, est sublimé sous haut vide à 340°-350°.

Le tétraphényl-9.10.9'.10'dianthryle-1.1' obtenu cristallise en prismes jaune clair, et fond instantanément à 405°-406°. Rendement : 70 o/o.

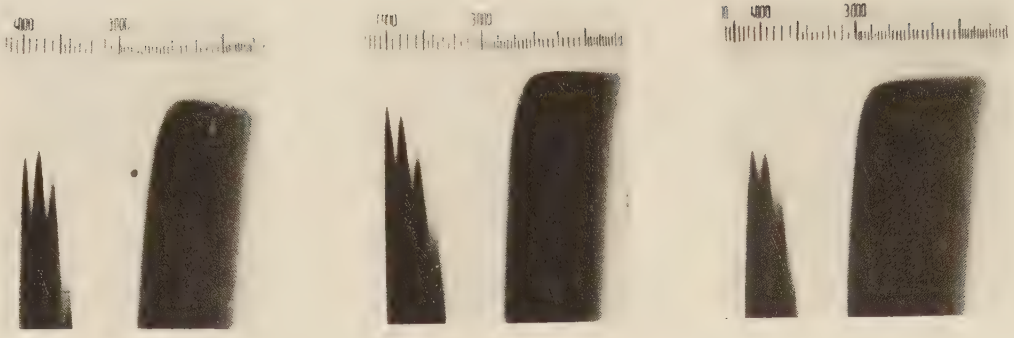
Calc. o/o : C, 94,8 ; H, 5,20. Tr. : C, 94,76 ; H, 5,44.

Nous avons enregistré le spectre du tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' dans l'ultra-violet (1) pour le comparer aux spectres du diphénylanthracène et du diphényldianthranyle (fig. 1). Comme on peut en juger par le tableau suivant, ces trois spectres sont semblables, à part un léger glissement vers le visible dans le sens diphénylanthracène, diphényldianthranyle, tétraphényldianthryle-1.1'. De plus, le diphénylanthracène et le dianthranyle possèdent une bande supplémentaire à 3.230 Å.

| Mésodiphénylanthracène | Diphényldianthranyle | Tétraphényldianthryle-1.1' |
|---|---|---|
| 3 960 Å | 4 040 Å | 4 110 Å |
| 3 760 Å | 3 870 Å | 3 890 Å |
| 3 570 Å | 3 610 Å | 3 690 Å |
| 3 400 Å | 3 400 Å | 3 500 Å |
| 3 230 Å | 3 230 Å | |
| 2 610 Å | 2 610 Å | 2 780 Å |
| 2 320 Å | 2 320 Å | 2 340 Å |

*Photooxyde de tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' (X)* ($C_{82}H_{34}O_4$). — On répartit en tubes de 20 cm³ une solution de 0,1 g. de tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' dans 200 cm³ de sulfure de carbone. On insole jusqu'à disparition presque totale de la fluorescence soit 3 minutes environ, puis on évapore la solution sous vide à basse température. Le résidu, lavé à l'éther, est redissous dans un

(1) Ces déterminations ont été faites en solution dans le chloroforme, sous forme de figures de Hartley corrigées, au spectrographe Jobin et Yvon d'après la technique de Dufraisse et Houpillart (8).



*a* *b* *c*

Fig. 1. — Figures de Hartley corrigées (8).

*a* = mésodiphénylanthracène,
*b* = diphényldianthranyle,
*c* = tétraphényldianthryle 1-1′.

*Nota* : la bande la plus faible, très nette sur le cliché, ne ressort pas au tirage.

Masson et Cie, Éditeurs

peu de sulfure de carbone. On obtient par concentration un photo-oxyde blanc. Rendement : 70 o/o.

Le photooxyde de tétraphényl-9.10.9'.10' dianthryle-1.1' se décompose à 190° en donnant 95 o/o de l'oxygène qu'il devrait théoriquement dégager. Il n'y a pas de dégagement de gaz carbonique. Le point de fusion du carbure brut régénéré est de 395° au lieu de 405°-406° pour le produit pur.

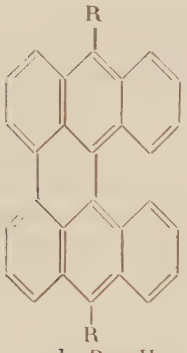
## DEUXIÈME PARTIE

L'union en 1.1′ des noyaux anthracéniques facilitant la fixation photochimique de l'oxygène, nous nous sommes demandé ce qu'il adviendrait de la photooxydabilité de la molécule possédant à la fois une soudure favorable en 1.1′, et une soudure défavorable en 9.9′. A cette fin, nous avons cherché à préparer l'hélianthrène (I), et son dérivé diphénylé (II), à partir de l'hélianthrone ou mésobenzodianthrone (III). Dans une telle structure, le double accrochage des deux noyaux anthracéniques augmente la rigidité de la molécule qui devient plane, mise à part une légère distorsion due à l'empêchement stérique entre les atomes d'hydrogène portés par les carbones 8.8′. On devrait donc trouver, dans une telle molécule, une mésomérie analogue à celle du dianthranyle, les deux restes anthranyles ne réagissant plus comme systèmes résonnants indépendants. En particulier, on pourrait avoir comme formule limite, celle qui correspond à un découplement d'électrons sur les carbones 10 et 10′, reportant l'activité de la molécule d'hélianthrène sur ces sommets, et par conséquent, empêchant la photooxydation de se produire dans les deux noyaux anthracéniques. *A priori*, la rigidité de la molécule et sa mésomérie analogue à celle du dianthranyle auraient fait supposer que la molécule d'hélianthrène ne devait pas être photooxydable.

Nous avons eu, au contraire, la surprise de constater la très grande sensibilité photochimique de cette structure.

L'hélianthrone, ou mésobenzodianthrone (III), est connue depuis les travaux de Scholl et Mansfeld en 1908-1910 (4).

L'hélianthrène, ou mésobenzodianthrène (I), carbure correspondant à l'hélianthrone, n'a jamais été isolé à l'état pur. E. Clar (9), en 1941, déclare ne l'avoir obtenu que souillé de son dérivé dihydrogéné. Presque simultanément, Brockmann et ses collaborateurs (10), à propos de leur étude sur l'hypéricine, signalent qu'ils ont obtenu également par la méthode de Clar une petite quantité d'un corps rouge, lequel, après chromatographie, cristallisait en aiguilles rouge violacé. Ils ne donnent ni point de fusion, ni résultat d'analyses, mais se contentent de signaler que les solutions de ce carbure absorbent à 5 640 et 5 230 Å et se décolorent rapidement à la lumière.




I R = H
II R = $C_6H_5$

III

Nous avons repris ces deux travaux avec l'espoir de les améliorer, mais nous n'avons pas mieux réussi que leurs auteurs. La préparation est, en effet, rendue délicate par la tendance de l'hélianthrone à subir une cyclisation complémentaire en mésonaphtodianthrone, et par la grande sensibilité de l'hélianthrène à l'oxygène.

D'après nos observations sur le dérivé diphénylé, il est d'ailleurs à supposer que le produit, isolé par Brockmann au moyen de la chromatographie, est souillé de produits oxydés.

Nous avons mieux réussi avec la préparation du mésodiphénylhélianthrène (II), carbure qui, à la différence du précédent, n'avait même pas été entrevu auparavant.

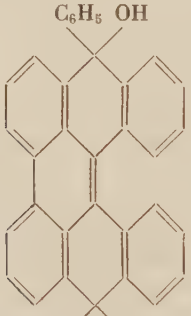
Il s'obtient par phénylation de l'hélianthrone. Cette réaction a d'abord été faite avec le bromure de phénylmagnésium. Le quinol ainsi préparé est très difficile à séparer des huiles qui l'accompagnent en abondance ; c'est pourquoi nous avons préféré l'emploi du phényllithium qui donne moins de réactions accessoires. Il est même à recommander, bien que cela ne soit pas absolument nécessaire, d'opérer par agitation en présence de billes de verre dans un flacon bouché. La réaction se fait alors à froid, et se trouve beaucoup plus rapidement terminée qu'avec les autres modes d'agitation habituellement employés.

La purification du diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol (IV) obtenu nous a causé beaucoup d'ennuis, par suite de la facilité avec laquelle ce corps donne des associations exceptionnellement stables avec les solvants. Il nous paraît utile de donner quelques détails sur cette particularité qui nous a empêché longtemps d'obtenir des analyses correctes jusqu'au moment où a été trouvée la cause des écarts, c'est-à-dire le solvant retenu malgré des chauffages prolongés sous vide, à des températures relativement élevées. Nous avons utilisé tout d'abord le sulfure de carbone parce qu'il éliminait très faci-

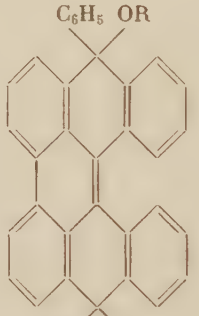
lement les dernières traces d'impuretés colorées. Nous obtenions ainsi un produit qui, séché à 100° sous vide, ne perdait pas de poids. Il possédait un double point de fusion, l'un à 236°, l'autre à 293°. Une étude des pertes de poids à chaud nous a montré qu'il fallait atteindre une température de 200° pour obtenir le départ du sulfure de carbone ; cette stabilité inhabituelle du solvate a lieu également avec d'autres solvants. Le benzène donne une association qui ne se dissocie que vers 215°, et fond à 231°. Chose singulière le dioxane, pourtant moins volatil que les précédents, donne un solvate dissociable à température beaucoup plus basse ; il nous a servi à la préparation du quinol privé de solvant. L'alcool éthylique et l'éther ne donnent pas de combinaison.

A titre de vérification de la formule du diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol, nous avons préparé les éthers diméthylique (V) et diéthylique (VI), ce sont deux corps incolores (1) fondant respectivement à 288° et 245°.

Une autre confirmation se trouvera au chapitre suivant ; elle consiste en la cyclisation photochimique en diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol.




IV




V R = $CH_3$
VI R = $C_2H_5$

La réduction du diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol se fait facilement par la méthode à l'iodure de potassium en milieu acétique. On obtient ainsi le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène (II), corps rouge violet très foncé.

La purification de ce corps est rendue extrêmement difficile par sa grande photosensibilité. Toutes les manipulations du diphényl-10.10′

(1) Le diquinol est jaune, alors que ses éthers diméthylique et diéthylique sont blancs ; il y a là une singularité dont l'explication nous échappe. Elle tient peut-être à une ionisation particlle des oxhydryles, que ne peuvent pas donner les alcoxyles

mésobenzodianthrène ont dû être faites à l'abri complet de la lumière du jour : seule une lumière électrique voilée a été utilisée.

Nous avons ensuite été gêné dans la purification même du produit. Les cristallisations sont difficiles à cause de la faible solubilité dans les solvants usuels et surtout de l'intensité de la coloration donnant de véritables encres opaques. Une sublimation sous vide poussé ne donne pas de bons résultats car le produit se décompose partiellement.

Nous avons pensé, en nous inspirant des travaux de Brockmann sur l'hélianthrène, faire une purification par chromatographie. Les

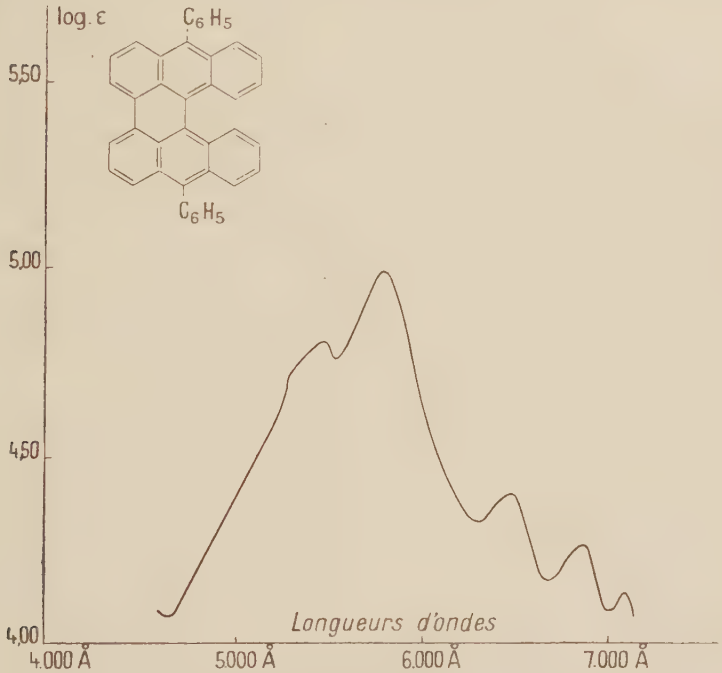



Fig. 2. — Spectre d'absorption, en benzène, du diphényl-10-10' mésobenzodianthrène (mésodiphénylhélianthrène).

analyses, cependant, révélaient toujours la présence d'oxygène en proportion variant de 2,5 à 4 o/o. Malgré toutes les précautions précédentes prises contre la lumière. et même en faisant la chromatographie dans le noir absolu, nous n'avons jamais pu éviter la formation de ces dérivés oxydés. Force nous a donc été d'abandonner ce procédé.

Nous avons donc cherché à réduire cette purification au minimum en portant tout notre soin sur celle du quinol de départ. Nous avons pu éviter ainsi la manipulation de solutions de diphényl-10.10' méso-

benzodianthrène et diminuer par ce moyen les risques d'oxydation du produit.

Le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène est caractérisé par une bande très accentuée à 5 800 Å; une autre plus faible à 5475 Å et trois autres encore plus faibles de part et d'autre de 7 000 Å (fig. 2).

Le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène est très sensible à la lumière lorsqu'il est en solution, surtout dans le sulfure de carbone; une solution au 1/10.000 environ dans ce solvant, exposée en couche peu épaisse à la lumière solaire directe, perd sa coloration violette intense et devient jaune clair en une fraction de seconde. Le photooxyde ainsi préparé, avec des rendements de 80 à 90 o/o de la théorie, se présente sous forme de prismes jaunes. C'est le premier photooxyde coloré décrit dans la littérature; cette particularité nous a incité à vérifier que le produit isolé n'était ni un intermédiaire, ni un produit de décomposition du véritable photooxyde. Des essais de photooxydation partielle n'ont donné qu'un mélange de cristaux de diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène et de cristaux jaunes de photooxyde sans traces d'autres corps. De même, par exposition prolongée, le photooxyde se résinifie peu à peu, sans donner de produits isolables.

Le photooxyde obtenu est solvaté par le sulfure de carbone Il ne perd son solvant qu'en se décomposant; chauffé à 180°, il dégage, sans fondre, une molécule d'oxygène avec un rendement de 90 o/o par rapport à la théorie d'un monophotooxyde.

Etant donné que nous avions des difficultés dans l'interprétation de la formule du photooxyde, il a fallu démontrer, avec toute la sécurité désirable, que nous étions bien en présence d'un monophotooxyde. Nous avons déterminé, en faisant un bilan de la décomposition, le pourcentage d'oxygène se trouvant dans la molécule. Les chiffres de 6,66 o/o et de 5,36 o/o trouvés, encadrent le pourcentage théorique calculé pour un monophotooxyde qui est de 5,98 o/o. Or la présence de deux molécules d'oxygène correspond à une composition centésimale de 11,25 o/o, il n'y a donc aucun doute sur la constitution.

La place de cette molécule d'oxygène n'a pu être déterminée exactement par l'expérimentation directe. Il est cependant permis de faire quelques hypothèses.

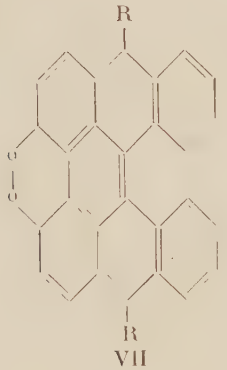
On doit rejeter une fixation en 9.10 sur l'un des deux noyaux anthracéniques, parce que, dans ce cas, rien ne pourrait s'opposer à la photooxydation de l'autre noyau, donc à la formation d'un bis-photooxyde. Nous avons pris soin de vérifier, par une insolation prolongée, que celui-ci ne se formait pas.

Une fixation extérieure à la structure, entre les positions 2.2′ (VII), semble devoir être également à rejeter. Le phénanthrène (VIII), en effet, ayant la même structure, ne se photooxyde pas : il en est de même

pour le mésonaphtodianthrène comme on le verra dans le chapitre suivant.

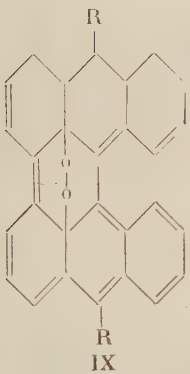
Restent seules à envisager les possibilités de fixation dans le noyau central. Elles sont au nombre de deux : soit entre les deux carbones non numérotés (IX), soit entre les deux carbones 1′9 (X).

La première de ces deux hypothèses aurait pu paraître acceptable, mais la construction du modèle réel correspondant a révélé l'existence de tensions inadmissibles, vu la formation très facile du photooxyde et sa stabilité.



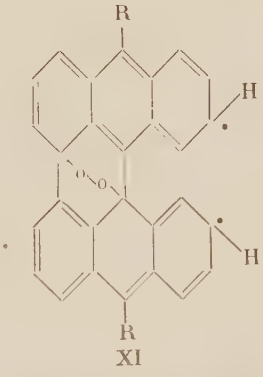

VII

VIII




IX

X




XI

A l'égard de la deuxième possibilité, on peut mettre en évidence dans la formule de l'hélianthrène un enchaînement nucléaire de type anthracénique qui se développe dans la figure par les carbones 1.2.3.4.9.9′. 10′.1′ et les carbones intermédiaires non numérotés. On peut envisager, dans cette structure, la fixation photochimique de l'oxygène suivant le mode habituel, c'est-à-dire entre les positions 1′.9. La construction du modèle correspondant à cette formule ne montre pas de tension.

Cependant cette constitution soulève deux objections : la première est le découplement obligatoire de deux électrons, ce qui fait de la molécule un diradical et devrait lui conférer par conséquent la réactivité spéciale que l'on attribue aux radicaux, en particulier l'autooxydabilité thermique et l'instabilité. La proximité des deux systèmes, où résonnent ces deux électrons, permettrait peut-être cependant d'expliquer une atténuation de leur activité par compensation partielle de leurs spins.

D'autre part, l'état diradicalique n'est pas à considérer ici comme facteur de fragilité, parce que les électrons célibataires appartiennent indifféremment, non seulement aux sommets 10.10′ ou 7.7′ comme dans les figures X et XI, mais également à 2 et 2′, 4 et 4′, 5 et 5′ et aux deux paires de sommets non numérotés entre 8 et 9, 8′ et 9′ puis 9 et 1, 9′ et 1′. De cette large diffusion doit résulter un effet accentué de résonance, d'où une forte stabilisation de la structure et une cause certaine de diminution de la réactivité.

La deuxième objection vient de ce que la formule (X) fait du photooxyde un photooxde de pérylène, l'hélianthrène étant un dibenzopérylène. Or, ainsi que nous l'avons vérifié, le pérylène ne fixe pas l'oxygène photochimiquement. Mais cette différence de photooxydabilité est attribuable aux mêmes raisons qui expliquent la différence existant entre celle du naphtalène et de l'anthracène. La deuxième objection n'est donc pas à retenir.

Mais il n'y a pas que des objections à faire à l'hypothèse de l'état diradicalique : à son actif il faut porter la coloration, qu'elle explique tout naturellement, alors que c'est une propriété anormale pour un photooxyde, tous ceux qui ont été décrits jusqu'ici étant incolores. C'est un argument de poids en faveur de la formule (X).

En conséquence, nous pensons pouvoir proposer la formule (X), pour le photooxyde de diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène.

## Partie expérimentale.

*Hélianthrone (III)* ($C_{28}H_{14}O_2$). — Nous nous sommes servi de la méthode de Scholl et Mansfeld (4). Après recristallisation dans le xylène à l'abri de la lumière, on obtient des aiguilles prismatiques à reflets bleus, fondant en se décomposant à 296°, alors que le chiffre indiqué par les auteurs est de 280°. Rendement : 87 o/o.

Calc. o/o : C, 87,93 ; H, 3,82. Tr. : C, 88,07 ; H, 3,80.

*Diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol (IV)* ($C_{40}H_{26}O_2$). — On broie 5 g. d'hélianthrone dans un flacon de 400 cm³ environ, rempli au tiers de billes de verre de 2,5 mm. de diamètre. Après 2 heures

d'agitation, on ajoute 100 cm³ d'éther anhydre et on remet à la secoueuse pendant 1/2 heure. D'autre part, on prépare une solution éthérée de phényllithium avec 100 cm³ d'éther, 10 cm³ de bromobenzène et un excès de lithium métallique. Cette solution, décantée et filtrée sur laine de verre, est introduite dans le flacon où se trouve la suspension d'hélianthrone. On observe une forte coloration bleue et un léger échauffement. On brasse par rotation sur un tourniquet lent (1 tour par seconde environ), pendant 1 heure 1/2, en ayant soin d'opérer à l'abri de la lumière. Le traitement habituel donne une solution éthérée, rouge pâle, et quelquefois, un léger résidu d'hélianthrone n'ayant pas réagi. On purifie par lavage au sulfure de carbone et trois recristallisations dans le dioxane. Le produit obtenu, cristallisé en prismes jaune clair, contient 2,5 molécules de solvant pour 1 molécule de quinol. Il fond à 150° et ne se dissocie qu'au voisinage de cette température. On chasse la totalité du dioxane par chauffage à 145°-155°, sous vide de 11 mm. de mercure, pendant 20 minutes. On peut également obtenir le départ du solvant par dissolution du quinol solvaté, dans l'alcool absolu et reprécipitation par amorçage.

Le diphényl-10. 10' mésobenzodianthraquinol, privé de solvant, est jaune pâle. Il a alors un point de fusion de 292°-293°. Rendement : 50 o/o.

Calc. o/o : C, 89,19 ; H, 4,86. Tr. : C, 89,29 ; H, 4,89.

Le diphényl-10. 10' mésobenzodianthraquinol donne des associations avec d'autres solvants que le dioxane.

Par recristallisation dans le benzène, on obtient de longues aiguilles jaunes qui se désolvatent vers 215° et fondent vers 231°. Ce produit contient 0,6 molécule de solvant pour 1 molécule de quinol.

Avec le sulfure de carbone, on a également une association. Ce solvate, cristallisé en prismes obliques jaunes, contient 0,5 molécule de solvant par molécule de quinol. Il fond en se décomposant à 236°. A cette température, le produit fondu s'altère rapidement.

Calc. o/o pour $2(C_{40}H_{26}O_2)$, $CS_2$ : C, 84,34 ; H, 4,54. Tr. : C, 84,49 ; H, 4,64.

Ces diverses associations données par le quinol ont les caractères habituels des solvates : le déplacement d'un solvant par un autre se fait assez facilement. Une recristallisation dans le dioxane du produit solvaté par le $CS_2$ donne le produit solvaté par le dioxane ; de même avec le benzène. Il y a donc déplacement par effet de masse, ce qui permet, dans la purification du produit, d'employer le sulfure de carbone que l'on peut ensuite facilement éliminer.

Une propriété exceptionnelle commune à ces solvates est leur

grande stabilité à la chaleur ; ils ne se dissocient, en effet, qu'à proximité de leur température de fusion. Nous avons fait une étude systématique sur le produit solvaté par le sulfure de carbone ; on n'observe aucune perte de poids, par un chauffage à 100°, durant 1/2 heure, sous vide de 11 mm. de mercure ; à 150° pendant 20 minutes, on chasse 40 o/o seulement du solvant. Il faut arriver à la température de 200° pendant le même temps pour avoir un départ complet du solvant pourtant très volatil.

*Ether éthylique du diphényl-10.10'mésobenzodianthraquinol (VI)* ($C_{44}H_{34}O_2$). — On dissout 0,1 g. de diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol solvaté, dans 10 cm³ d'alcool éthylique absolu. A cette solution jaune, à fluorescence bleue intense, on ajoute une trace d'acide sulfurique ; on porte à l'ébullition pendant quelques minutes : la solution vire au rouge groseille et laisse déposer un produit cristallisé en fuseaux que l'on essore et lave à l'eau chaude. Par recristallisation lente dans l'éther, on a un produit blanc de point de fusion 245°. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 88,88 ; H, 5,76. Tr. : C, 88,80 ; H, 5,83.

L'éther éthylique donne par réduction au moyen de l'iodure de potassium en milieu acétique, le diphényl-10.10' mésobenzodianthrène. La réaction se fait un peu plus difficilement qu'avec le quinol lui-même : il est nécessaire, en effet, de chauffer à l'ébullition pendant 1/2 heure. Le carbure obtenu a été identifié par la forme de ses cristaux et par ses bandes d'absorption en solution benzénique.

*Ether méthylique du diphényl-10.10'mésobenzodianthraquinol (V)* ($C_{42}H_{30}O_2$). — L'éther méthylique a été préparé suivant la même méthode, en remplaçant l'alcool éthylique absolu par l'alcool méthylique. C'est également un corps blanc fondant à 288°.

*Diphényl-10.10'mésobenzodianthrène ou mésodiphénylhélianthrène (II)* ($C_{40}H_{24}$). — Les opérations sont effectuées à l'abri de la lumière du jour avec une lumière artificielle aussi faible que possible. On chauffe 2,75 g. de diphényl-10.10' mésobenzodianthraquinol, solvaté dans le dioxane, 2 g. d'iodure de potassium et 2 g. d'hypophosphite de sodium dans 30 cm³ d'acide acétique cristallisable. Après 5 minutes d'ébullition, on essore le produit violet formé, et on lave avec quelques centimètres cubes d'acide acétique chaud, puis à l'eau bouillante et enfin avec un peu d'éther anhydre.

Le diphényl-10.10' mésobenzodianthrène ainsi obtenu se présente sous forme de prismes violets fondant à 371°. Rendement : 95 o/o.

Calc. o/o : C, 95,20 ; H, 4,80. Tr. : C, 95,37 ; H, 4,79.

Le diphényl-10.10' mésobenzodianthrène est assez peu soluble

dans l'éther, le benzène et ses homologues. Ses solutions cependant montrent, même aux grandes dilutions, une intensité de coloration remarquable.

Nous avons tracé la courbe d'absorption dans le visible (fig. 2) de ce carbure en solution benzénique. Nous avons été obligé d'utiliser des concentrations assez faibles pour pouvoir garder une précision suffisante dans les mesures. Nous étions alors gêné par la photooxydation du produit qui provoquait une diminution d'environ moitié, de la valeur du coefficient d'absorption en l'espace d'une 1/2 heure environ.

Pour parer à cette cause d'erreur nous avons réduit autant que possible la durée des mesures : en outre plusieurs points de la courbe ont été déterminés individuellement sur des solutions récentes.

Les maximums d'absorption en benzène sont les suivants :

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda = 7\,100$ Å | $\varepsilon = 14\,150$ | $\log \varepsilon = 4{,}15$ |
| $\lambda = 6\,900$ Å | $\varepsilon = 19\,000$ | $\log \varepsilon = 4{,}27$ |
| $\lambda = 6\,500$ Å | $\varepsilon = 26\,100$ | $\log \varepsilon = 4{,}42$ |
| $\lambda = 5\,800$ Å | $\varepsilon = 97\,850$ | $\log \varepsilon = 4{,}99$ |
| $\lambda = 5\,475$ Å | $\varepsilon = 63\,150$ | $\log \varepsilon = 4{,}80$ |

*Photooxyde du diphényl-10.10'mésobenzodianthrène (X)* ($C_{40}H_{24}O_2$). — On dissout 0,5 g. de diphényl-10.10' mésobenzodianthrène dans 500 cm³ de sulfure de carbone redistillé. Cette solution violette est insolée dans un ballon de 1 500 cm³ : en agitant constamment, la décoloration est obtenue en 1 minute par beau soleil. La vitesse de photooxydation est augmentée si l'on opère sous faible épaisseur. On porte à l'obscurité et on évapore sous vide de 15 à 20 cm. de mercure de façon à ne pas dépasser la température de 15° environ.

La solution, concentrée à une dizaine de centimètres cubes, est mise sur verre de montre et amorcée. On lave avec un peu d'éther anhydre et l'on obtient un corps jaune qui est le photooxyde de diphényl-10.10' mésobenzodianthrène solvaté de sulfure de carbone. Rendement : 85 o/o.

Le produit se présente sous forme de petits bâtonnets prismatiques jaune clair. Lors de la décomposition à 180°, il dégage, à l'état libre, 65 à 85 o/o de son contenu d'oxygène. Le sulfure de carbone est alors en majeure partie retenu par un piège refroidi au mélange acétone-neige carbonique. Une partie est également absorbée par la graisse des robinets. La solvatation ne peut donc pas être obtenue par pesée directe.

Nous avons dressé un bilan complet de l'opération pour déterminer, avec le plus de précision possible, la quantité d'oxygène se trouvant réellement dans la molécule, et la solvatation exacte du produit.

La somme des poids du gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) et du résidu solide donne le poids de photooxyde non solvaté mis en jeu ; la différence avec le poids initial représente la quantité du solvant. On calcule la quantité d'oxygène contenue dans le gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) et on détermine par l'analyse centésimale la teneur en oxygène du résidu : on déduit de là le pourcentage d'oxygène qui se trouvait dans la molécule du photooxyde non solvaté. Dans deux mesures différentes, nous avons obtenu une proportion d'oxygène de 6,66 o o et 5,36 o/o, résultats qui encadrent la valeur théorique calculée pour un monophotooxyde, soit 5,98 o/o. L'écart n'est pas excessif pour le mode de détermination de l'oxygène résiduel qui a lieu par différence dans une combustion. En tout cas, il ne laisse aucune incertitude sur le nombre de molécules d'oxygène contenu dans le photooxyde puisque le pourcentage théorique serait de 11,25 o/o pour 2 molécules.

Il est à souligner, en outre, que l'hydrocarbure est régénéré, à la pyrolyse du photooxyde, dans des proportions correspondant exactement à la libération d'une molécule d'oxygène ; c'est une confirmation décisive de la composition monophotooxydique admise.

*Tableau groupant les principales données des bilans.*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Poids initial de photooxyde solvaté (g.) | 0,053 | 0,0572 | 0,0673 | 0,1518 |
| Volume de gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) ($cm^3$) | 1,50 | 2,05 | 2,27 | 3,95 |
| Volume de $O_2$ dégagé à l'état libre ($cm^3$) | 1,37 | 1,50 | 2,20 | 3,80 |
| Poids de gaz dégagé ($O_2 + CO_2$) (g.) | 0,0019 | 0,0030 | 0,0032 | 0,0052 |
| Poids du résidu (g.) | 0,048 | 0,0489 | 0,0583 | 0,1372 |
| Poids du photooxyde non solvaté (= résidu + gaz) | 0,0499 | 0,0519 | 0,0615 | 0,1424 |
| Solvatation évaluée par différence (en molécules) | 0,43 | 0,64 | 0,66 | 0,46 |
| Solvatation calculée d'après les analyses centésimales | | | 0,61 | 0,55 |
| o/o de $O_2$ total trouvé dans la molécule de photooxyde non solvaté | | | 6,6 | 5,36 |
| o/o de $O_2$ libre dégagé, rapporté au monophotooxyde | 65,5 | 69,1 | 85,6 | 63,8 |
| o/o d'hydrocarbure régénéré (dosage spectrographique dans le résidu) | | 69 | 83,8 | 61,6 |

La solvatation est de 0,60 molécule de sulfure de carbone environ, par molécule de photooxyde ; elle n'est pas diminuée par une perte de poids à 100° sous vide.

La combustion du produit solvaté demande quelques précautions pour éviter les explosions : elle doit être conduite très lentement.

Les résultats obtenus sont satisfaisants, surtout si l'on tient compte de l'habituelle fluctuation des teneurs en solvants dans les solvates :

| | | | |
|---|---|---|---|
| C o/o . . . . . | 84,16 | 84,41 | 85,04 |
| H o/o . . . . . | 4,00 | 4,03 | 3,93 |
| Diff. à 100 o/o . . . | 11,84 | 11,56 | 11,03 |

Calc. o/o pour $C_{40}H_{24}O_2 + 0{,}6\ CS_2$ : C, 83,75 ; H, 4,15. Diff. à 100 o/o = 12, 1.

Calc. o/o pour $C_{40}H_{24}O_4$ : C, 84,47 ; H, 4,25 ; O, 11,25.

Les chiffres précédents montrent que les teneurs centésimales en carbone et en hydrogène du photooxyde sont insuffisantes pour déterminer sa véritable nature et pourraient même induire en erreur, les pourcentages calculés pour un bisphotooxyde étant voisins des chiffres trouvés. Un bilan de la décomposition thermique, comme nous l'avons fait, permet, seul, de lever toutes les incertitudes.

## TROISIÈME PARTIE

Le diphényl-10.10′ mésobenzodianthrène se photooxydant très facilement malgré la rigidité de sa molécule, nous avons voulu vérifier si la molécule possédant une liaison supplémentaire entre les carbones 8 et 8′, et par conséquent plus rigide encore, ne pouvait, elle aussi, fixer l'oxygène photochimiquement. C'est pourquoi nous avons préparé le mésonaphtodianthrène (III) et son dérivé diphénylé en 10.10′ (III *bis*), à partir de la mésonaphtodianthrone (V). Les trois liaisons entre les deux restes anthracéniques donnent une structure rigoureusement plane à la molécule.

Il est à noter, accessoirement, que l'étude des propriétés photochimiques de tels carbures constitue un premier pas vers l'étude générale de la photooxydation des carbures polynucléaires aromatiques plans, dont le coronène est le type, et dont la limite extrême est le feuillet élémentaire du graphite.

A l'opposé de celle du mésobenzodianthrène (hélianthrène) (II), la structure du mésonaphtodianthrène (III), d'après nos essais, ne s'est pas révélée apte à former de photooxyde ; elle se rapproche en cela de celle du dianthranyle. Si l'on considère maintenant l'ensemble des quatre structures I, II, III, IV, on a l'impression d'un comportement plutôt capricieux : deux noyaux anthracéniques reliés entre eux sont photooxydables ou non suivant la place de la liaison commune ; de plus, deux liaisons sont plus favorables à la réaction qu'une seule, mais trois liaisons l'empêchent. Il y a pourtant une régularité à noter dans cet apparent désordre, les quatre structures forment deux groupes du point de vue de leur symétrie par rapport à un axe passant par les quatre mésosommets : deux sont symétriques, I et III, les deux autres, II et IV, ne le sont pas. Or le groupement est le même au regard de la photooxydabilité. Il est bien tentant de relier entre elles ces deux particularités, et d'attribuer la possibilité de formation des photooxydes à la dissymétrie du nuage des électrons $\pi$ autour de l'axe commun aux quatre mésommets. Ce simple rapprochement évoque alors irrésistiblement la théorie de Ch. Dufraisse et L. Velluz concernant I et à laquelle il apporte un appui singulièrement fort. Dans les structures symétriques I et III, la réactivité se concentre aux deux pôles du système résonnant, qui sont alors trop éloignés pour « pincer » une molécule d'oxygène ; les premiers temps de la photooxydation doivent sans doute se réaliser,

mais la molécule d'oxygène s'échappe aussitôt et l'on ne perçoit aucun autre symptôme de cette ébauche de réaction, que la photosensibilisation du solvant et la résinification du corps.

I

II

III R = H
III *bis* R = $C_6H_5$

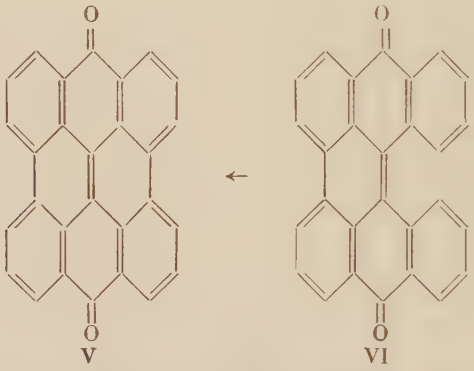
IV

L'objection à ce raisonnement que nous avons discutée plus haut dans le cas I, tombe entièrement dans le cas de III, puisqu'il n'y a pas ici la distorsion, par encombrement spatial, des plans des deux noyaux anthracéniques, qui en était la base. La molécule III étant certainement plane, il n'y a aucune difficulté à lui attribuer un système résonnant unique, avec activité photochimique centrée sur les deux mésosommets extrêmes. Vu les analogies de comportement photochimique, la même conclusion doit s'appliquer au cas de I, ce qui justifie la théorie en cause.

Au contraire, dans les structures non symétriques, II et IV, la même cause d'empêchement ne joue plus. Deux cas sont ici à distinguer : celui de IV, où les deux mésosystèmes sont assez indépendants pour avoir des comportements séparés et où se forme un bisphoto-

oxyde (voir 1re partie), puis celui de II, auquel correspond une désorganisation complète des mésosystèmes, lesquels perdent leur suprématie pour le partage des électrons $\pi$ : il se fait alors une nouvelle distribution électronique à pôles d'activité assez rapprochés pour permettre à nouveau la capture d'une molécule d'oxygène (voir 2e partie).

La mésonaphtodianthrone (V) est connue depuis les travaux de Scholl et Mansfeld, en 1910 (4), qui l'ont préparée par oxydation des solutions sulfuriques de mésobenzodianthrone (VI), par l'anhydride chromique. On peut également employer le chlorure d'aluminium pour faire la même réaction (4, voir aussi 11).



V VI

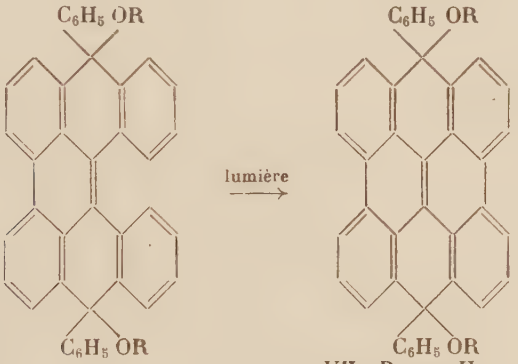
Cette cyclisation est très facile à réaliser : Meyer, Bondy et Eckert (12) ont en effet observé que les solutions acétiques de mésobenzodianthrone précipitent quantitativement de la mésonaphtodianthrone lorsqu'elles sont exposées à une lumière intense. Nous avons repris cette réaction qui a également lieu dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone. Il était intéressant de rechercher s'il ne s'y formait pas un photooxyde intermédiaire, instable, dont la décomposition aurait expliqué le départ de la molécule d'hydrogène. La formation de ce terme de passage ne semble pas avoir lieu, car la vitesse de réaction ne paraît pas dépendre du solvant employé : en particulier, le sulfure de carbone n'est pas accélérateur, alors qu'il l'est généralement pour la formation des photooxydes. D'autre part, une photooxydation faite à la température de — 60° ne nous a pas permis d'isoler ou de mettre en évidence la production éphémère d'un tel produit ; l'apparition du précipité de mésonaphtodianthrone est juste retardée de quelques secondes, ce qui doit être rapporté aux conditions d'irradiation, moins bonnes avec le dispositif réfrigérant utilisé.

Cette photodéshydrogénation a été utilisée comme méthode de

préparation. En solution benzénique, la réaction est totale en quelques heures et permet d'obtenir directement un produit très pur.

Le point de fusion de cette quinone est anormalement élevé. Les auteurs ne le mentionnent pas. Nous avons pu le déterminer grâce à la technique spéciale du laboratoire (6) rappelée plus haut La mésonaphtodianthrone fond instantanément à 600°-602°. Cette température anormalement haute pour un produit organique, peut s'expliquer par le poids moléculaire élevé et surtout par la grande symétrie de la molécule.

Nous avons étendu la réaction de photodéshydrogénation aux dérivés de la mésobenzodianthrone, décrits dans le chapitre antérieur, soit : le diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol et ses éthers méthylique et éthylique. C'est même un moyen plus commode de préparation que la méthode de phénylation directe.




VII R = — H
VIII R = — $CH_3$
IX R = — $C_2H_5$

Nous avons cependant utilisé ces deux modes d'obtention pour identifier les produits obtenus.

La préparation du diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol (VII), par action du phényllithium sur la mésonaphtodianthrone (V), se trouve gênée du fait de l'insolubilité de celle-ci dans les solvants usuels.

Nous avons été obligé, là encore, d'utiliser l'agitation en présence de billes de verre, sans réussir toutefois à rendre la réaction totale. L'isolement du diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol formé demande des précautions spéciales ; en effet, ce corps est sensible aux acides et en particulier à l'acide chlorhydrique qui le transforme en produits colorés en vert foncé. L'hydrolyse doit donc se faire en milieu alcalin. Le quinol est obtenu sous forme de prismes. Sa coloration, jaune, est aussi imprévue que celle du diphényl-10.10′ mésobenzodian-

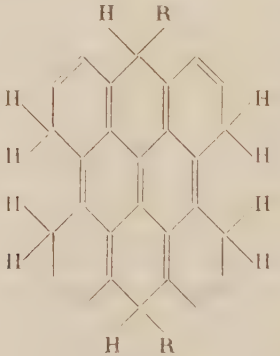
thraquinol et doit être attribuée aux mêmes raisons. Ici encore les éthers sont incolores (VIII et IX).

Le passage à l'hydrocarbure se fait par la méthode habituelle. Il y a toujours formation d'un dérivé hydrogéné jaune en faible quantité. Cette proportion augmente avec la durée de la réaction et la température ; si l'on opère en tube scellé à 200°, on n'obtient que ce corps jaune. Par analogie avec le cas du corps non phénylé (15), nous l'avons considéré, sans autre étude, comme l'hexahydrodiphényl-10.10'méso-naphtodianthrène (X). Le diphénylmésonaphtodianthrène (III *bis*) pur est obtenu sous forme d'aiguilles bleu foncé par la méthode de déshydrogénation utilisée au laboratoire et qui consiste en une sublimation sous haut vide, en présence de litharge (13 et 14).

Les essais de photooxydation de ce carbure ont été vains. Les solutions de diphényl-10.10' mésonaphtodianthrène insolées pendant 15 heures en plein soleil sont à peine attaquées. La photooxydation a cependant été essayée avec agitation pour assurer un renouvellement constant des surfaces et une saturation du solvant en oxygène. La durée des insolations en sulfure de carbone est limitée par l'altération du solvant. Pour éviter ceci, nous avons fait également des insolations dans l'éther. Dans les deux cas, il se fait un dépôt marron insoluble, sauf dans l'acide sulfurique concentré. Il semble donc qu'il y ait photosensibilisation du solvant d'une part, et, d'autre part, une résinification du produit lui-même.

Nous avons en outre recherché si l'hydrocarbure non phénylé n'était pas plus photosensible.

Le mésonaphtodianthrène (III), carbure correspondant à la mésonaphtodianthrone, a été préparé pour la première fois en 1934 par Scholl et Meyer (15). Ces auteurs ont obtenu, en réduisant la quinone par le mélange de phosphore et d'acide iodhydrique, un produit jaune qui, cristallisé dans la pyridine, correspondait à l'hexahydrométonaphtodianthrène (XI) :

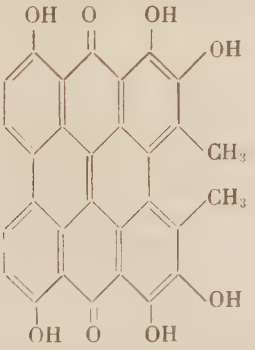


XI R = H
X R = $C_6H_5$

La sublimation de ce corps en présence de cuivre sous courant d'hydrogène à 500° donne le mésonaphtodianthrène. En 1941, E. Clar (16) indique que la réduction de la mésonaphtodianthrone par sa méthode donne directement du mésonaphtodianthrène. Par ce moyen, nous avons toujours obtenu un mélange du carbure et de son dérivé hexahydrogéné en proportions variables, suivant la température à laquelle s'effectue la réaction. La séparation de ces deux corps étant trop difficile, il est préférable d'utiliser notre méthode de déshydrogénation à la litharge, comme pour le diphénylmésonaphtodianthrène.

Le carbure (III) ne paraît pas plus photooxydable que son dérivé diphénylé (III *bis*) ; une exposition de 9 heures en plein soleil d'une solution sulfocarbonée au 1/20 000 ne donne pas de décoloration sensible du produit. La structure du mésonaphtodianthrène, contrairement à celle du mésobenzodianthrène, ne semble pas se prêter à la formation d'un photooxyde stable.

*Observations à propos de l'hypéricisme.* — Notre étude sur la photosensibilité du squelette mésonaphtodianthrénique rejoint, de manière inattendue, un problème de chimie biologique récent, celui de l'hypéricisme. L'hypéricisme est une maladie du bétail dont on a trouvé la cause récemment, en 1937. Elle est due à l'ingestion par les animaux d'une herbe commune, l'*Hypericum perforatum*, connue également sous les noms d'herbe de la Saint-Jean ou de mille-pertuis : ce dernier nom lui a été donné à cause de l'aspect des feuilles qui, par transparence, apparaissent comme percées de petits trous. De cette herbe on a extrait récemment un produit, l'hypéricine, à laquelle Brockmann (10) en 1942 a donné une formule qui serait :




L'hypéricine, administrée à un animal par piqûres ou par voie buccale, détermine tout d'abord une chute de température du corps, due à une hémolyse, l'hémoglobine passant des globules rouges dans le plasma. Cette chute de température est suivie par une période de

langueur, puis la mort survient. Cependant ces phénomènes n'ont lieu qu'à la condition que l'animal soit exposé à la lumière solaire vive. Les races albinos ne possédant aucun pigment, donc sans défense contre les rayonnements, présentent le phénomène avec une grande acuité. Des souris blanches meurent en 80 minutes avec une dose de 0,5 mg. alors qu'avec une dose identique et même plus forte, les animaux laissés à l'obscurité ne présentent aucun malaise. Ce qui montre bien le processus essentiellement photochimique de l'hypéricisme.

L'herbe de la Saint-Jean n'est d'ailleurs pas la seule plante contenant des substances photosensibilisatrices. Divers autres végétaux comme le *Tribulus terrestris*, le *Lachnanthes tinctoria*, le sarrasin contiennent également des substances encore mal connues mais proches de l'hypéricine et ayant les mêmes effets photochimiques. Ceci tendrait à montrer que cette structure, bien que découverte récemment, serait plus répandue que l'on ne serait tenté de le supposer.

Il est à rappeler à ce propos que divers corps fluorescents, les porphyrines entre autres, déterminent aussi des accidents sur les animaux exposés à la lumière, surtout s'ils sont albinos.

Le mécanisme de ces effets nocifs n'est pas connu, mais on ne peut s'empêcher de se demander s'ils n'ont pas quelques relations avec le phénomène de la photooxydation. Certes, nous n'avons pas obtenu de photooxyde avec les mésonaphtodianthrènes dont le squelette est celui de l'hypéricine ; toutefois l'attaque du solvant et la résinification partielle du produit seraient la manifestation d'une activité photochimique, sans doute moins vive que celle du corps voisin, l'hélianthrène, mais qui n'est pas négligeable. Il serait intéressant de considérer de ce point de vue l'hypéricine elle-même et le problème de l'hypéricisme.

## Partie expérimentale.

*Mésonaphtodianthrone (V)* ($C_{28}H_{12}O_2$). — On dissout 1 g. d'hélianthrone dans 100 $cm^3$ de benzène. On expose à la lumière solaire jusqu'à disparition de la fluorescence verte. La mésonaphtodianthrone se dépose en courtes aiguilles rouge foncé que l'on filtre et lave au benzène bouillant pour éliminer les traces d'hélianthrone qui pourraient y rester. Rendement : 97 o/o.

Le point de fusion, qui n'avait pas encore été déterminé, est de 600°-602° (fusion instantanée).

Calc. o/o : C, 88,40 ; H, 3,18. Tr. : C, 89,08 ; H, 3,40.

La mésonaphtodianthrone n'a pu être recristallisée dans aucun solvant. Sa volatilité, même sous vide de la chute de mercure, n'est pas suffisante pour permettre une sublimation.

*Mésonaphtodianthrène (III)* ($C_{28}H_{14}$). — On mélange intimement 0,1 g. de mésonaphtodianthrone avec 0,1 g. de poudre de zinc, 0,1 g. de chlorure de sodium et 0,5 g. de chlorure de zinc et l'on chauffe dans un tube ouvert à 220° pendant 1/4 d'heure en agitant. On fait monter la température à 290° que l'on maintient pendant 1/2 heure. La fondue bleu noir obtenue est traitée par l'acide chlorhydrique dilué. Le résidu séché, mélangé à deux fois son poids de litharge, est sublimé à 360° sous vide de 1/1 000 de millimètre de mercure. On purifie par une deuxième sublimation dans les mêmes conditions sans litharge. Le produit se présente sous forme de cris-

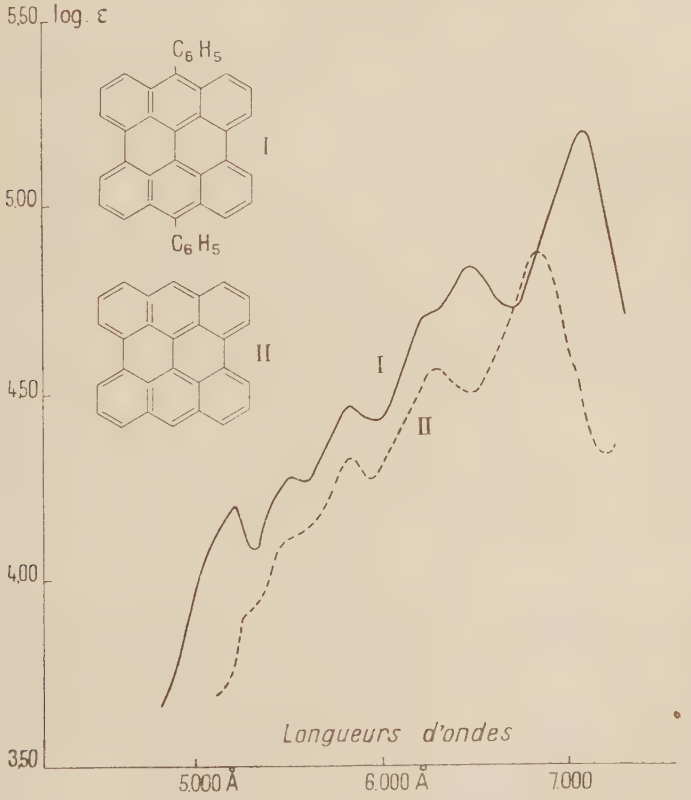



Fig. 3. — Spectres d'absorption, en $CS_2$, du mésonaphtodianthrène II, et de son dérivé diphénylé-10-10', I.

taux cubiques bleu foncé ; sa fusion n'avait pas été encore déterminée ; elle a lieu instantanément à 479°. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 95,97; H, 4,02. Tr. : C, 95,3; H, 3,95.

Le mésonaphtodianthrène est très peu soluble dans la plupart des solvants organiques. Seul le sulfure de carbone le dissout en petites quantités ; les solutions ne sont pas photooxydables, mais se résinifient à la longue.

Nous avons tracé la courbe d'absorption dans le visible des solutions sulfocarbonées du mésonaphtodianthrène (fig. 3) ; les maximums d'absorption sont :

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda = 6\,850$ Å | $\varepsilon = 69\,230$ | $\log \varepsilon = 4,84$ |
| $\lambda = 6\,250$ Å | $\varepsilon = 35\,000$ | $\log \varepsilon = 4,54$ |
| $\lambda = 5\,800$ Å | $\varepsilon = 20\,485$ | $\log \varepsilon = 4,31$ |

Cette courbe se trouve décalée de 200 Å environ vers les faibles longueurs d'ondes par rapport à celle du diphényl-10.10' mésonaphtodianthrène.

*Diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol (VII)* ($C_{40}H_{24}O_2$). — On broie 1 g. de mésonaphtodianthrone pendant 1 heure dans un flacon de 200 cm³ contenant le tiers de son volume de billes de verre de 2,5 mm. de diamètre. On ajoute ensuite 30 cm³ d'éther anhydre et 80 cm³ d'une solution éthérée de phényllithium préparée avec 6 cm³ de bromobenzène et un excès de lithium métallique. Le tout est agité 12 heures à la secoueuse. On décompose l'organolithien par la glace ne contenant pas d'acide. On récupère en suspension 40 o o environ de la mésonaphtodianthrone utilisée.

Par évaporation de la solution éthérée, on obtient le diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol sous forme d'aiguilles prismatiques jaunes, fondant à 392° en se décomposant légèrement. Rendement : 30 o/o de la quinone ayant réagi.

Calc. o/o : C, 89,52 ; H, 4,50. Tr. : C, 89,97 ; H, 4,73.

*Ether éthylique du diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol (IX)* ($C_{44}H_{32}O_2$). — On dissout à l'ébullition 0,1 g. de diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol dans 5 cm³ d'acétate d'éthyle contenant une trace d'acide acétique (Nous n'avons pas vérifié si l'acétate d'éthyle employé contenait, ou non, une partie d'alcool libre). Par refroidissement et amorçage, il se précipite un corps blanc. On purifie par lavage à chaud avec quelques centimètres cubes l'acétate d'éthyle et un lavage à l'éther.

L'ether éthylique, cristallisé en aiguilles incolores, fond à 444°-446°, en se décomposant en produits colorés vert foncé. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 89,15 ; H, 5,44. Tr. : C, 89,02 ; H, 5,37.

L'éther éthylique donne, par réduction au moyen de l'iodure de potassium en milieu acétique, le diphényl-10.10' mésonaphtodian-

thrène qui a été caractérisé par son spectre et la forme de ses cristaux.

*Ether méthylique du diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol (VIII)* ($C_{42}H_{28}O_2$). — L'éther méthylique peut être obtenu de la même façon que l'éther éthylique en utilisant l'acétate de méthyle contenant une trace d'acide sulfurique; l'acide acétique ne donne qu'une réaction incomplète. Cependant l'acide sulfurique employé résinifie en partie le produit. On obtient un corps blanc cristallisé en aiguilles qui fond à 429°-431° en se décomposant. Rendement : 70 o/o.

On doit remarquer que l'on observe ici les mêmes relations de coloration entre le diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol, et ses éthers méthylique ou éthylique, qu'entre le diphényl-10.10′ mésobenzodianthraquinol et ses éthers.

*Diphényl-10.10′ mésonaphtodianthrène (III bis)* ($C_{40}H_{22}$). — On ajoute 0,1 g. de diphényl-10.10′ mésonaphtodianthraquinol à une solution chaude de 0,15 g. d'iodure de potassium, 0,15 g. d'hypophosphite de sodium dans 15 cm³ d'acide acétique ; on maintient l'ébullition pendant 5 minutes. Le produit bleu formé est lavé avec 10 cm³ d'acide acétique chaud, puis à l'eau bouillante. Le produit est ensuite sublimé avec deux fois son poids de litharge à 360° sous vide de la chute de mercure. On purifie par une seconde sublimation dans les mêmes conditions. On obtient le diphényl-10.10′ mésonaphtodianthrène sous forme d'aiguilles prismatiques bleu foncé, fondant instantanément à 430°. Rendement : 80 o/o.

Calc. o/o : C, 95,58 ; H, 4,42. Tr. : C, 95,3 ; H, 4,30.

Le diphényl-10.10′ mésonaphtodianthrène est un peu plus soluble que le mésonaphtodianthrène lui-même. Ses solutions ont une couleur bleue intense. Exposées à la lumière, elles se résinifient peu à peu, mais on n'a pas pu isoler de produits définis.

Nous avons tracé la courbe d'absorption dans le visible de ce carbure en solution dans le sulfure de carbone (fig. 3) et dans le benzène ; les deux courbes ont d'ailleurs deux formes semblables et sont décalées entre elles de 150 Å environ.

Les constantes des deux premiers maximums sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Benzène . . . . | $\lambda = 6\,900$ Å | $\varepsilon = 102\,910$ | $\log \varepsilon = 5{,}01$ |
| | $\lambda = 6\,300$ Å | $\varepsilon = 56\,224$ | $\log \varepsilon = 4{,}75$ |
| Sulfure de carbone. | $\lambda = 7\,050$ Å | $\varepsilon = 150\,900$ | $\log \varepsilon = 5{,}18$ |
| | $\lambda = 6\,400$ Å | $\varepsilon = 64\,500$ | $\log \varepsilon = 4{,}81$ |

La troisième liaison entre les deux noyaux anthracéniques de la molécule provoque un glissement de la zone principale d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes d'environ 1 000 Å.

*Hexahydrodiphényl-10.10' mésonaphtodianthrène (X)* ($C_{40}H_{28}$). — On chauffe pendant 6 heures, à 200°, en tube scellé, 0,1 g. de diphényl-10.10' mésonaphtodianthraquinol avec 0,2 g. d'iodure de potassium, 0,2 g. d'hypophosphite de sodium et 10 $cm^3$ d'acide acétique. Le produit jaune-vert obtenu est lavé avec un peu d'acide acétique. L'hexahydrodiphényl-10.10' mésonaphtodianthrène cristallise en prismes jaunes contenant souvent une portion importante de diphényl-10.10' mésonaphtodianthrène que l'on ne peut retirer ni par la cristallisation ni par sublimation sous le vide de la chute à mercure. Il fond à 377°-379° en se décomposant. Rendement : 50 o/o.

## BIBLIOGRAPHIE


1. Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz. — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 600.
2. Ch. Dufraisse. — *Bull. Soc. Chim.*, **6** (1939), 447.
3. R. Norman Jones. — *Am. Soc.*, **63** (1941), 1658.
4. R. Scholl et J. Mansfeld. — *B.*, **43** (1910), 1734.
5. R. Scholl. — *B.*, **52** (1919), 1829.
6. Ch. Dufraisse et Jean Mathieu. — *Bull. Soc. Chim.*, **14** (1947), 304.
7. F. Ullmann et W. Minajew. — *B.*, **45** (1912), 687.
8. Ch. Dufraisse et J. Houpillart. — *Revue d'Optique*, **16** (1937), 321.
9. E. Clar. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe polycyclische Systeme* (1941), 224.
10. H. Brockmann, Fritz Pohl, Karl Maier et Mohamed Nagib Haschad — *A.*, **553** (1942), 1.
11. R. Scholl. — *M.*, **34** (1913), 975.
12. H. Meyer, R. Bondy et A. Eckert. — *M.*, **33** (1912), 1447.
13. Ch. Dufraisse et R. Horclois. — *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 1880.
14. Ch. Dufraisse et G. Amiard. — *C. R.*, **220** (1945), 695.
15. R. Scholl et K. Meyer. — *B.*, **67** (1934), 1236.
16. E. Clar. — *Aromatische Kohlenwasserstoffe Polycyclische Systeme* (1941), 24.

# DEUXIÈME THÈSE

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Cyclisation du caoutchouc.**

Vu et approuvé :
Paris, le 19 juin 1947.
*Le Doyen de la Faculté des Sciences*,
J. CABANNES

Vu et permis d'imprimer :
*Pour le Recteur de l'Académie de Paris*,
*Le Doyen de la Faculté des Sciences*,
J. CABANNES

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 698, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 780 — 12-1947.